


**ISOCYANATE COMPOUND AND SULFUR-CONTAINING URETHANE RESIN USING THE SAME AND LENS THEREFROM**

Patent Number: JP4117354  
Publication date: 1992-04-17  
Inventor(s): KOBAYASHI SEIICHI; others: 02  
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC  
Requested Patent:  JP4117354  
Application Number: JP19900234390 19900906  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C323/25; C08G18/77; G02B1/04; G02C7/02  
EC Classification:  
Equivalents: JP2854944B2

**Abstract**

**NEW MATERIAL:** An isocyanate compound of formula I.

**EXAMPLE:** Bis(4-isocyanatomethylthiophenyl)sulfide.

**USE:** A starting material for sulfur-contg. urethane resins of high refractive index. From this resin, lens with high refractive index can be obtained.

**PREPARATION:** For example, a reaction is made between 4,4'-thiobis-benzenethiol and ethyl chloroacetate in the presence of a base into a diester of formula II, which is then reacted with hydrazine into a hydrazide of formula III. This hydrazide is then reacted with sodium nitrite in the presence of hydrochloric acid into a diazide of formula IV, which is then heated to carry out Curtius rearrangement, thus obtaining the objective isocyanate compound of the formula I. Another objective sulfur-contg. resin can be obtained by reaction of the present isocyanate compound with at least one active hydrogen compound selected from polyols, polythiols and hydroxyl group-contg. mercapto compounds.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-117354

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月17日

C 07 C 323/25  
C 08 G 18/77  
G 02 B 1/04  
G 02 C 7/02

NFJ

8217-4H  
7602-4J  
7132-2K  
8807-2K

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全8頁)

⑭ 発明の名称 イソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

⑯ 特 願 平2-234390

⑰ 出 願 平2(1990)9月6日

⑱ 発 明 者 小 林 誠 一 神奈川県鎌倉市長谷4-1-28  
⑱ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510  
⑱ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882  
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

イソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

## 2. 特許請求の範囲

## 1) 式(1)



で表されるイソシアナート化合物。

2) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

3) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を  $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$  (官能基) モル比が 0.5~3.0 となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

4) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を加熱重合させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

5) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を  $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$  (官能基) モル比が 0.5~3.0 となるように加熱重合させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

6) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

7) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を  $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$  (官能基) モル

比が 0.5~3.0 となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

8) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

9) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を  $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$  (官能基) モル比が 0.5~3.0 となるように注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なイソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びその樹脂より成るレンズに関する。

本発明のイソシアナート化合物は、例えば架橋

より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

従来、高屈折率を与えるレンズ用樹脂として、イソシアナート化合物とジエチレングリコール等のヒドロキシ化合物との反応 (特開昭57-136601)、もしくは、テトラプロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭58-164615) やジフェニルスルフィド骨格を有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭60-194401) により得られるポリウレタン系樹脂等が知られている。

また、本出願人は高屈折率レンズ用樹脂として、イソシアナート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭60-217229)、さらには、ポリチオール化合物との反応 (特開昭60-199016、特開昭62-267316、特開昭63-46213) より得られるポリウレタン系樹脂およびレンズを先に提案した。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらの公知の樹脂によるレンズは、D.A.C. を用いたレンズよりも屈折率は向上

し、エポキシ樹脂硬化剤、ウレタン樹脂原料、医薬原料として広範囲な用途を有する化合物である。

#### 〔従来の技術〕

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) (以下D.A.C.と称す) をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

しかしながら屈折率が無機レンズ ( $n_d = 1.52$ ) に比べ  $n_d = 1.50$  と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、

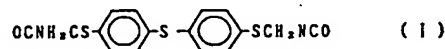
するものの、まだ屈折率の点で不十分であったり、また屈折率を向上させるべく、分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香環を有する化合物を用いている為に、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

また、本発明者らが提案したプラスチックレンズにおいても、屈折率的にはまだ高度なものとは言えず、さらなる改良が望まれている。

#### 〔課題を解決するための手段〕

このような状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加えた結果、本発明の新規なイソシアナート化合物を見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、式 (1)

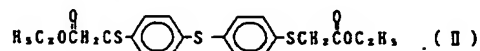


で表されるイソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズに関するものである。

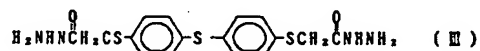
さらに言えば、本発明は、新規なイソシアナート化合物とそれを用いた高屈折率を有する含硫ウ

レタン系樹脂及びレンズと、それらの製造方法に関するものである。

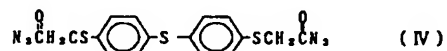
本発明のイソシアナート化合物は、例えば4,4'-チオビス-ベンゼンチオールとクロル酢酸エチルを塩基の存在下反応させて式(II)



のジエステル体を得、それにヒドラジンを反応させて式(III)



のヒドラジドとした後、塩酸存在下で亜硝酸ナトリウムを反応させて式(IV)



のジアジドを得、さらにそれを加熱してクルティアウス転移反応を行い、式(I)のイソシアナート化合物とする。合成したイソシアナート化合物はそのまま使用してもよく、あるいは蒸留等の精製を行ってもよい。

ジメタノール、ビシクロ〔4.3.0〕-ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ〔5.3.1.1〕ドデカンジオール、ビシクロ〔4.3.0〕ノナンジメタノール、トリシクロ〔5.3.1.1〕ドデカンジエタノール、ヒドロキシプロピトリシクロ〔5.3.1.1〕ドデカノール、スピロ〔3.4〕オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1,1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジ

本発明に用いられるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリセロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,5</sup>〕デカン

プロモネオペンチルグリコール、エポキシ樹脂等のポリオールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサカルボン酸、β-オキシシクロヘキサプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-プロモプロピオン酸、2-プロモグリコール酸、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、プロモフタル酸などの有機多塩基酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物などが挙げられる。

また、ビス-(4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(4-ヒドロキシ

シクロヘキシロキシ)スルフィド、ビス-(2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル)スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ-(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1,4-ジチアソ-2,5-ジオール、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラプロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)-シクロヘキサン等の硫黄原子を含有するポリオールもまた使用することができる。

これらポリオールは、塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカプトメチル)-1,3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等の脂肪族ポリチオール、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(メ

これらは、それぞれ単独で用いることも、また2種類以上を混合して用いてもよい。

また、本発明に用いられるポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-exo-cis-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトプロピオネート)、

ルカプトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプト)エチルベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、

1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メル

カプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリ  
ス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、  
1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベ  
ンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオ  
キシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベ  
ンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、  
1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4  
-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、  
1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベン  
ゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)  
ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエ  
チル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカ  
プトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス  
(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5  
-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベン  
ゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレ  
ンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メ  
ルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-  
テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼ  
ン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレン

チオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-  
4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオ  
ベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリ  
アジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオー  
ル-sym-トリアジン等の複素環を含有したポリ  
チオール、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)  
ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)  
ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチルチオ)  
ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)  
ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)  
ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)  
ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチ  
オ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチ  
ルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプト  
メチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカ  
プトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メ  
ルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス  
(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-  
テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、  
1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)

オキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカプトビフェニ  
ル、4,4'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメ  
ルカプトビベンジル、2,5-トルエンジチオール、  
3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジ  
チオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-  
ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオ  
ール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオー  
ル、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、  
9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ  
(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチ  
オール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチ  
オール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4  
-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン等の芳  
香族ポリチオール、2-メチルアミノ-4,6-ジ  
チオール-sym-トリアジン、2-エチルアミノ  
-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-ア  
ミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2  
-モルホリノ-4,6-ジチオール-sym-トリア  
ジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオ  
ール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジ

ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメ  
チルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メ  
ルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テト  
ラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、  
1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)  
ベンゼンなど、及びこれらの塩アルキル化物等の  
メルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポ  
リチオール、ビス(メルカプトメチル)スルフィ  
ド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス  
(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メル  
カプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプ  
トエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプ  
ロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカプトメ  
チルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカプト  
エチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-メルカプ  
トプロピル)エタン、1,3-ビス(メルカプトメ  
チルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカプ  
トエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メル  
カプトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリ  
(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリ

リス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、  
 1,2,3-トリリス(3-メルカプトプロピルチオ)  
 プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメ  
 チル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチ  
 ルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカ  
 プトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジ  
 メルカプトプロピル)スルフィド、2,5-ジメル  
 カプト-1,4-ジチアソール、ビス(メルカプトメチ  
 ル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジ  
 スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスル  
 フィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメ  
 ルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメ  
 チルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、  
 ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプ  
 トプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィ  
 ドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキ  
 シエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピ  
 オネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス  
 (2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロ  
 ピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネ

ート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-  
 メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジ  
 スルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、  
 ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカ  
 プトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィ  
 ドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒド  
 ロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプ  
 トアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィ  
 ドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-  
 メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプト  
 アセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビ  
 ス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ジ  
 チアソール-2,5-ジオールビス(2-メルカプトア  
 セテート)、1,4-ジチアソール-2,5-ジオールビ  
 ス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグ  
 リコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、  
 チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチル  
 エステル)、4,4'-チオジブチル酸ビス(2-メ  
 ルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール  
 酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチ

オジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエ  
 ステル)、4,4'-ジチオジブチル酸ビス(2-メ  
 ルカプトエチルエステル)、チオグリコール酸ビ  
 ス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオ  
 ジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピル  
 エステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメ  
 ルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオ  
 ン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)  
 等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪  
 族ポリチオール、3,4'-チオフェンジチオール、  
 2,5-ジメルカプト-1,3,4'-チアジアゾール等  
 のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する複素環  
 化合物が挙げられる。

さらには、これらポリチオールの塩素置換体、  
 臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また  
 2種以上を混合して用いてもよい。

また、本発明に用いられるヒドロキシ基を有す  
 るメルカプト化合物としては、例えば2-メルカ  
 プトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパ

ンジオール、グルセリンジ(メルカプトアセテ  
 ート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘ  
 キサン、2,4-ジメルカプトフェノール、2-メ  
 ルカプトハイドロキノーン、4-メルカプトフェノ  
 ール、3,4-ジメルカプト-2-プロパノール、  
 1,3-ジメルカプト-2-プロパノール、2,3-ジ  
 メルカプト-1-プロパノール、1,2-ジメル  
 カプト-1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリ  
 トールトリリス(3-メルカプトプロピオネート)、  
 ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロ  
 ピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-  
 メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリト  
 ールトリリス(チオグリコレート)、ジペンタエリ  
 スリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオ  
 ネート)、ヒドロキシメチルトリリス(メルカプ  
 トエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエ  
 チルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、  
 4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスル  
 ホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノ  
 ール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-

メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また2種類以上を用いてもよい。

本発明のイソシアナート化合物と、これら活性水素化合物の使用割合は  $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$  (官能基)モル比が通常 0.5~3.0 の範囲内、好ましくは 0.5~1.5 の範囲内である。

本発明の樹脂は、チオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂、又はウレタン系樹脂であり、イソシアナート基とメルカプト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合、又はイソシアナート基とヒドロキシ基によるウレタン結合を主体とするが、目的によっては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、チオウレヤ結合、ピウレット結合等を含有しても勿論差支えない。

本発明のレンズは、通常、注型重合により得られる。具体的には、前記式(1)で表わされるイソシアナート化合物と活性水素化合物とを混合し、この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行った後、モールド中に注入し、加熱重合させる。この際、重合後の離型を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施しても差支えない。

重合の温度、時間は使用するモノマーの組合せ及び添加剤の種類により適宜きめられる。

このようにして得られる本発明の含硫ウレタン系樹脂は、極めて高屈折率であり、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料や、グレージング材料、塗料、接着剤の材料として好適である。

また、本発明の含硫ウレタン系樹脂を材料とするレンズは必要に応じ、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは、化学処理を施すことができる。

例えば、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合にイソシアナート基を反応させて、架橋密度を増大させることは、好ましい結果を与える場合が多い。この場合には、反応温度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアナート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ピウレット結合を利用することもできる。

このようにイソシアナート化合物と反応する活性水素化合物として、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物以外のもを使用する場合には、特に着色の点に注意する必要がある。

また、必要に応じて公知の成形法におけると同様に内部離型剤、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するため、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、得られたレンズの光学物性は、プレフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

#### 実施例1

4,4'-チオビスベンゼンチオール 25.04 g をエタノール 100 ml に懸濁させ、クロル酢酸エチル 26.96 g、50%水酸化ナトリウム水溶液 17.89 g を20℃以下に冷却しながら滴下した。滴下後、加熱攪拌しながら30分間運流させた。析出した塩を吸引濾過して除き、エタノールを減圧留去した後、残渣をクロロホルムと水で分液し、クロロホルム層を濃縮した。これをメタノールに懸濁させ抱水ヒドラジン 15.02 g を5~10℃に冷却しながら滴下した。その後、5℃で72時間熟成し、生成した結晶を吸引濾過してジヒドラジド 22.41 g を得た。

ジヒドラジド 10.00 g を 36%塩酸 6.17 g と水 150 g に溶解し、亜硝酸ナトリウム 3.67 g を水 15 g に溶解させた溶液を5℃以下を保ちながら滴下した。滴下後、トルエン 100 ml を加え分液した。ト



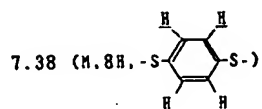
ルエン層を塩化カルシウムで脱水をし、活性炭処理した後加熱して、窒素ガスを発生させた。

その後、トルエンを減圧留去し、ビス(4-イソシアナトメチルチオフェニル)スルフィド4.36gを得た。

元素分析値	C	H	N	S
計算値(%)	53.30	3.36	7.77	26.69
測定値(%)	53.12	3.31	7.72	26.78

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  値 4.56 (s, 4H,  $-\text{SCH}_2\text{NCO}$ )



## 実施例2

実施例1で合成したビス(4-イソシアナトメチルチオフェニル)スルフィド 36.05g と 1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン 17.37g を混合し均一液とした後、レンズモールド内に注入し加熱硬化させた。

得られたレンズは無色透明であり屈折率は1.72であった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社